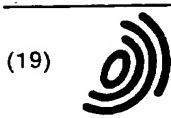


1



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 628 085 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.02.1996 Patentblatt 1996/07

(51) Int Cl.⁶: C14C 9/00

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/00354

(21) Anmeldenummer: 93903970.7

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/17130 (02.09.1993 Gazette 1993/21)

(22) Anmeldetag: 15.02.1993

(54) VERWENDUNG VON UMSETZUNGSPRODUKTEN VON HOMO- ODER COPOLYMERISATEN AUF BASIS MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTER DICARBONSÄUREANHYDRIDE MIT AMINEN ODER ALKOHOLEN ZUM FETTEN UND FÜLLEN VON LEDER UND PELZFELLEN

USE OF REACTION PRODUCTS OF HOMO- OR COPOLYMERISATES BASED ON MONOETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES WITH AMINES OR ALCOHOLS FOR STUFFING AND FULLING LEATHERS AND FUR PELTS

UTILISATION DE PRODUITS DE REACTION D'HOMO- OU DE COPOLYMERISATS A BASE D'ANHYDRIDES D'ACIDE DICARBOXYLIQUE MONOETHYLENIQUEMENT INSATURES AVEC DES AMINES OU DES ALCOOLS POUR NOURRIR ET FOULER DES CUIRS ET DES PEAUX EN POILS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI NL PT

(30) Priorität: 26.02.1992 DE 4205839

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.1994 Patentblatt 1994/50

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• BIRKHOFER, Hermann
D-6700 Ludwigshafen (DE)
• DANISCH, Peter
D-6700 Ludwigshafen (DE)

- DENZINGER, Walter
D-6720 Speyer (DE)
- HARTMANN, Heinrich
D-6703 Limburgerhof (DE)
- GREIF, Norbert
D-6719 Bobenheim (DE)
- OPPENLAENDER, Knut
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 307 815 EP-A- 0 412 389
EP-A- 0 418 661 DE-A- 2 629 748
US-A- 2 452 536

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 628 085 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Umsetzungsprodukten von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit bestimmten Aminen und Alkoholen zum Füllen und Füllen von Leder und Pelzfellen.

Zur Steuerung der mechanischen Eigenschaften von Leder wie Weichheit, Biegsamkeit oder Geschmeidigkeit werden wäßrige Fetteremulsionen (Licker) verwendet, die im allgemeinen auf petrochemisch erzeugten oder auf natürlichen Ölen und Fetten basieren. Diese werden in der Regel durch Teilsulfierung oder mit Hilfe von Emulgatoren wasseremulgierbar gemacht. Unvollständige Flottenausziehungen, relativ leichte Extraktion durch Lösungsmittel oder Wasser, Auftreten von Migrationsphänomenen und unbefriedigende Echtheitsprofile stellen sich als Nachteile dieser Klasse von Fettungsmitteln heraus.

Polymere Produkte beispielsweise auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäurederivaten und langkettigen Olefinen mit fettenden Eigenschaften für Leder und Pelzfelle sind bekannt und finden als Hydrophobiermittel für Leder und Pelzfelle Anwendung.

So werden in der EP-A 412 389 Copolymerisate aus C_8 - bis C_{40} -Monoolefinen und ethylenisch ungesättigten C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäureanhydriden beschrieben, die im Anschluß an ihre Herstellung durch Solvolyse der Anhydridgruppen beispielsweise mit Basen wie Aminen oder partielle Veresterung der Anhydridgruppen mit Alkoholen und zumindest partielle Neutralisation der entstandenen Carboxylgruppen mit Basen in wäßrigem Medium zu wäßrigen Lösungen oder Dispersionen umgewandelt werden, welche als Hydrophobiermittel für Leder und Pelzfelle empfohlen werden.

Aus der EP-A 418 661 sind ebenfalls Hydrophobiermittel für Leder und Pelzfelle bekannt, die Copolymerisate aus C_8 - bis C_{40} -Alkyl(meth)acrylaten oder Vinylestern von C_8 - bis C_{40} -Carbonsäuren mit u.a. monoethylenisch ungesättigten C_4 - bis C_{12} -Dicarbonsäureanhydriden darstellen. Diese Copolymerisate können im Anschluß an ihre Herstellung mit Aminen umgesetzt werden.

Die US-A 2 452 536 offenbart die Verwendung von sulfonierten Umsetzungsprodukten von durch radikalisch initiierte Polymerisation erhaltenen Copolymeren auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid mit Lauryl- oder Stearylalkohol zum Füllen und Fetten von Leder.

In der DE-B 26 29 748 wird die Verwendung von Copolymerisaten aus C_{10} - bis C_{30} -Monoolefinen und Maleinsäureanhydrid, die gegebenenfalls im Anschluß an ihre Herstellung mit Amin verseift worden sind, zum Füllen und Fetten von Leder und Pelzfellen beschrieben.

Derartige polymere Lederfettungsmittel zeigen zwar einen gewissen fettenden Effekt, der aber insbesondere für weiche Ledersorten noch nicht ganz befriedigend ist. In diesen Fällen muß ein zusätzliches Fettungsmittel auf Basis eines nativen oder synthetischen Lickers eingesetzt werden, welches sich in der Wirkung mit dem polymeren Fettungsmittel ergänzt.

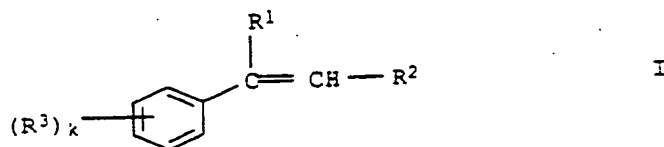
Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Mittel zum Füllen und Füllen von Leder und Pelzfellen bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde die Verwendung von Umsetzungsprodukten von

A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit Ausnahme von sulfonierten Polymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

(b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



in der R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

(c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C_1 - bis C_4 -Carbonsäuren,

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C_2 - bis C_6 -Olefine und

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren,

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere zugesetzt werden können, mit

B) Aminen der allgemeinen Formel R^4R^5NH , in der R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl und R^5 C_6 - bis C_{30} -Alkyl, C_6 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel $R^6-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H$, in der R^6 C_1 - bis C_{30} -Alkyl, C_2 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder für den Fall $p+q > 0$ für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen

zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen gefunden.

Als monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eignen sich vor allem Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid sowie Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid.

In der allgemeinen Formel I für die Vinylaromaten (b) steht der Rest R^1 vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl, die Reste R^2 und R^3 bezeichnen vorzugsweise Wasserstoff und k bedeutet vorzugsweise 1. Steht R^3 im Fall $k = 1$ für Methyl oder Ethyl, liegt eine ortho-, meta- oder vorzugsweise para-Substitution am Phenylkern vor. Steht R^3 im Fall $k = 2$ für Methyl oder Ethyl, ist das Substitutionsmuster am Phenylkern vorzugsweise 2,4.

Als Vinylaromaten (b) eignen sich insbesondere Styrol oder α -Methylstyrol oder eine Mischung hieraus.

Als Vinylester (c) kommen z.B. Vinylformiat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat oder insbesondere Vinylacetat in Betracht. Auch Mischungen solcher Vinylester können eingesetzt werden.

Als C_2 - bis C_6 -Olefine (d) eignen sich vor allem geradkettige oder verzweigte Monoolefine, insbesondere α -Olefine, z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten oder 1-Hexen, weiterhin auch 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen oder 3-Hexen. Besonders bevorzugt wird Isobuten. Daneben können aber auch noch konjugierte Diene wie Butadien oder Isopren verwendet werden. Auch Mischungen der genannten Olefine können eingesetzt werden.

Als monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren (e) kommen vor allem C_3 - bis C_4 -Carbonsäuren in Betracht, z.B. Crotonsäure oder insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure.

Verwendung finden Homopolymerisate A aus einem Monomer (a), Copolymerisate A aus zwei oder mehreren Monomeren (a) und Copolymerisate A aus den Monomeren (a) bis (e), wobei das Copolymerisat jedoch mindestens 30 mol-% an monoethylenisch ungesättigtem Dicarbonsäureanhydrid (a) enthalten muß. So kann beispielsweise ein Copolymerisat aus 60 mol-% Styrol, 30 mol-% Maleinsäureanhydrid und 10 mol-% Acrylsäure oder ein anderes Copolymerisat aus 50 mol-% Maleinsäureanhydrid, 25 mol-% Styrol und 25 mol-% Vinylacetat eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Homopolymerisat aus einem monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus

(a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(b) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten I

eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus

(a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(c) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C_1 - bis C_4 -Carbonsäuren

eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus

(a) 50 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(d) 1 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C_2 - bis C_6 -Olefine

eingesetzt.

Zur weiteren Modifizierung der Eigenschaften der Polymerisate A können noch geringe Mengen weiterer mit den Monomeren (a) bis (e) copolymerisierbare Monomere, insbesondere monoethylenisch und mehrfach ethylenisch ungesättigter Verbindungen zum Einsatz gelangen. Dies sind beispielsweise Hydroxyalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und die entsprechenden Nitrile der bisher schon genannten Mono- und Dicarbonsäuren, N-Vinylamide wie z.B. N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylsuccinimid, N-Vinylphthalimid, N-Vinylloxazon, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol sowie Alkylvinylether mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether oder Stearylvinylether, und C₈- bis C₃₀-Olefine, insbesondere C₁₀- bis C₂₀- α -Olefine, z.B. 1-Dodecen, 1-Hexadecen oder 1-Octadecen. Weiter sind geeignet Methylenebisacrylamid, Ester von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat, sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole wie Pentaerythrit und Glucose. Außerdem sind geeignet Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittrialylether und Pentaalylsucrose sowie Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen mit Molgewichten bis zu 3000. Diese zur Modifizierung der Polymerisate A einsetzbaren Monomeren werden der Monomerenmischung aus (a) bis (e) in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, zugesetzt.

Die Polymerisate A können nach hierfür üblichen Methoden der radikalischen Polymerisation hergestellt werden. Dabei können insbesondere die Techniken der Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation angewandt werden. Als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel für die Polymerisation können beispielsweise organische Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Cyclohexan, Petrolether oder Ligroin eingesetzt werden. Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck. Als radikalische Initiatorsysteme eignen sich alle, die unter den gewünschten Polymerisationsbedingungen Radikale bilden, beispielsweise Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat oder tert.-Butylperethylhexanoat. Es können, besonders bei der Suspensionspolymerisation, Schutzkolloide wie Polyethylvinylether zugesetzt werden.

Die K-Werte der Polymerisate A liegen in der Regel zwischen 6 und 200, insbesondere zwischen 8 und 100. Die K-Werte der Copolymerisate wurden nach Fikentscher an 1 gew.-%igen Lösungen in Cyclohexanon und die K-Werte der Homopolymerisate (a) in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 25°C bestimmt.

Die Polymerisate A können nach der Polymerisation in fester Form isoliert und gewünschtenfalls getrocknet und danach mit der Komponente B umgesetzt werden. Die Polymerisate A können aber auch direkt in Lösung mit der Komponente B umgesetzt werden.

Als zur Umsetzung mit den Polymerisaten A geeignete Alkohole der Komponente B sind in erster Linie primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole mit 1 bis 30 C-Atomen zu nennen. Man kann sowohl gesättigte aliphatische Alkohole als auch ungesättigte Alkohole, wie beispielsweise Oleylalkohol, einsetzen. Vorzugsweise werden primäre oder sekundäre Alkohole verwendet, z.B. Amylalkohol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, iso-Nonanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Cyclohexanol, natürlich vorkommende Fettalkohole wie Talgfettalkohol oder Stearylalkohol sowie die technisch durch Oxosynthese leicht zugänglichen Alkohole bzw. Alkoholgemische mit 9 bis 19 C-Atomen wie z.B. C_{9/10}-Oxoalkohol, C_{13/15}-Oxoalkohol, sowie Ziegleralkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, z.B. C_{12/14}- oder C_{16/18}-Schnitte.

Die Alkohole der Komponente B können auch oxalkyliert vorliegen, d.h. mit einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid umgesetzt worden sein. Hierbei können im Molekül ein oder zwei verschiedene Alkylenoxid-Blöcke vorhanden sein. Als Alkylen-Baustein für einen derartigen Block kann auch Tetramethylen als Polytetrahydrofuran-Struktur vorliegen.

Weiterhin in Betracht kommen als Alkohole der Komponente B Etheralkohole und Polyetherdiole wie Ethylenglykolmonobutylether, Di- und Triethylenglykolmonobutylether, Polytetrahydrofuran sowie Polyethylenglykole und Polypropylenglykole.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente B bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte Alkohole, bei denen der Rest R⁶ für C₁- bis C₂₂-Alkyl oder C₁₀- bis C₂₂-Alkenyl steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 35 bezeichnen, eingesetzt.

Als zur Umsetzung mit den Polymerisaten A geeignete primäre oder sekundäre Amine der Komponente B sind beispielsweise n-Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, n-Tridecylamin, Isotridecylamin, Talgfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Di-n-Hexylamin, Dicyclohexylamin, Di-(methylcyclohexyl)amin, Di-(2-ethylhexyl)-amin, Di-(n-octyl)amin, Di-(isotridecyl)amin, Di-Talgfettamin, Di-stearylamin, Diolethylamin, Diethanolamin, Di-n-propanolamin oder Di-iso-propanolamin zu nennen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente B bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte Amine, bei denen der Rest R⁴ Wasserstoff und der Rest R⁵, C₁₀- bis C₂₂-Alkyl oder C₁₀- bis C₂₂-Alkenyl bezeichnet, eingesetzt.

Der Umsetzung der Polymerisate A mit den Aminen oder Alkoholen B erfolgt nach bekannten Methoden. Hierbei werden in der Regel Carbonsäureester- bzw. Carbonsäureamid-Funktionen in die Polymerisate A eingebaut. Amine werden zweckmäßigerweise mit den Polymerisaten A in Substanz oder in inerten organischen Lösungsmitteln wie Toluol,

Xylol, Cyclohexan, Petrolether oder Ligroin, welche üblicherweise von der Herstellung der Polymerisate A selbst herühren, unter Normaldruck oder erhöhtem Druck bei ca. 60 bis 130°C umgesetzt. Die Umsetzung der Alkohole mit den Polymerisaten A erfolgt zweckmäßigerweise ebenfalls in Substanz oder bevorzugt in inerten organischen Lösungsmitteln, wie sie oben genannt sind, in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure unter Normaldruck oder erhöhtem Druck bei ca. 100 bis 150°C.

Das Verhältnis der Komponenten A und B bei der Umsetzung wird üblicherweise so gewählt, daß pro Mol des Monomeren a) im Polymerisat A 0,2 bis 1,0 mol Amin oder Alkohol B oder einer Mischung hieraus eingesetzt wird.

Nach erfolgter Umsetzung der Komponenten A und B wird in der Regel eventuell vorhandenes organisches Lösungsmittel entfernt, vorzugsweise durch Destillation, und das Produkt üblicherweise in einer wäßrigen Lösung einer Base, vorzugsweise eines Alkalimetallhydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Ammoniak, dispergiert, um die restlichen Anhydrid-Funktionen der teilveresterten oder teilamidierten Polymerisate teilweise oder vollständig zu hydrolysieren und teilweise oder vollständig zu neutralisieren.

Die so erhältlichen Polymerisatdispersionen eignen sich zur Behandlung von allen üblichen gegerbten Häuten. Die gegerbten Häute werden üblicherweise vor der Behandlung entsäuert. Sie können bereits vor der Behandlung gefärbt worden sein. Eine Färbung kann jedoch auch erst nach der erfindungsgemäß erfolgenden Fettung vorgenommen werden.

Die gegerbten Häute werden mit den wäßrigen Dispersionen zweckmäßigerweise in wäßriger Flotte bei pH-Werten von 4 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 8, und Temperaturen von 20 bis 60°C, vorzugsweise 30 bis 50°C, während eines Zeitraumes von 0,1 bis 5 Stunden, insbesondere 0,5 bis 2 Stunden, behandelt. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Umsetzungsprodukt aus A und B beträgt, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder das Naßgewicht der Pelzfeile, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%. Die Flottenlänge, d.h. das prozentuale Gewichtsverhältnis der Behandlungsflotte zur Ware, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelzfelle, beträgt üblicherweise 10 bis 1000 %, vorzugsweise 30 bis 150 %, bei Pelzfellen 50 bis 500 %. Die eingesetzten Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B weisen in der Regel keine zusätzlichen Emulgatoren auf.

Nach der Behandlung mit der beschriebenen wäßrigen Flotte wird der pH-Wert der Behandlungsflotte durch Zusatz von Säuren, vorzugsweise von organischen Säuren wie Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4, eingestellt.

Bei der Mitverwendung von üblichen Nachgerbstoffen beim Veredlungsprozeß des Leders und der Pelzfelle kann die Behandlung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten aus A und B vor oder nach dem Nachgerbstoffschritt erfolgen.

Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten ist es möglich, sehr weiche Leder ohne Zusatz herkömmlicher Licker herzustellen. Dieser Vorteil spiegelt sich in einfachen und kurzen Applikationsrezepturen wider.

Neben einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Reißfestigkeit bewirken diese polymeren Fettungsmittel eine deutliche Steigerung im Echtheitsprofil des Leders. So werden die Lichtechtheit und Wärmevergilbungsresistenz solcher Leder sehr positiv beeinflusst. Neben der praktisch quantitativen Flottenauszehung bewirkt die gute Fixierung im Leder eine große Resistenz gegenüber der Extrahierbarkeit mit Lösungsmittel oder Wasser. Dies führt zu sogenannten waschbaren Ledern, d.h. Ledern, die nach dem Waschen ihre Eigenschaften wie Weichheit, Festigkeit und Geschmeidigkeit nicht verlieren, im Gegensatz zu Ledern, die mit konventionellen Lickern gefettet wurden.

Durch geeignete Auswahl unter den speziellen Alkoholen und Aminen der Komponente B in den erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukten lassen sich die hydrophoben Eigenschaften dieser polymeren Fettungsmittel so variieren, daß dem Leder auch eine gewisse Wasserbeständigkeit verliehen werden kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte besteht darin, daß aus ihnen hergestellte Dispersionen bei der Applikation auf Leder oder Pelzfellen keine zusätzlichen Emulgatoren benötigen. Leder und Pelze, die mit emulgatorhaltigen Produkten behandelt worden sind, müssen in vielen Fällen nach der Behandlung mit diesen Mitteln aufwendigen Prozessen, wie z.B. Nachbehandlung mit mehrwertigen Metallsalzen, unterworfen werden, um die Emulgatoren im Leder oder in den Pelzfellen unwirksam zu machen.

Beispiele

Die Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die Molmassen der Copolymerisate wurden durch Gelpermationschromatographie bestimmt, wobei als Elutionsmittel Tetrahydrofuran und zur Eichung eng verteilte Fraktionen von Polystyrol eingesetzt wurden. Die K-Werte nach Fikentscher der Copolymerisate und der Hilfsstoffe wurden an 1 gew.-%igen Lösungen in Cyclohexanon bei 25°C bestimmt, bei den Homopolymerisaten der Monomeren (a) wurde Dimethylformamid anstelle von Cyclohexanon als Lösungsmittel eingesetzt.

Herstellung der Polymerisate A

Beispiel 1

5 In einem beheizbaren Reaktor, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Zulaufvorrichtungen, Stickstoffeinlaß und -auslaß versehen war, wurden 1600 g technisches Xylol, 392 g (4,0 mol) Maleinsäureanhydrid und 7 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 2 Stunden wurden 344 g (4,0 mol) Vinylacetat und eine Lösung von 4 g Di-tert.-butylperoxid in 200 g technischem Xylol unter Siedebedingungen gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gerührt, abgekühlt und das als feine Suspension vor-

10 liegende Polymerisat abfiltriert und der Filterkuchen bei 80°C im Vakuum getrocknet. Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Copolymerisats betrug 15,9, die Molmasse lag bei 7000.

Beispiel 2

15 In einem Reaktor wie in Beispiel 1 wurden 1960 g o-Xylol, 441 g (4,5 mol) Maleinsäureanhydrid und 45 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 Stunden wurden 468 g (4,5 mol) Styrol und eine Lösung von 18,2 g tert.-Butylperbenzoat in 162 g o-Xylol gleichmäßig unter Sieden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden nacherhitzt und dann abgekühlt. Der K-Wert des erhaltenen Polymerisats betrug 14,6, die Molmasse lag bei 5000. Die hellbraune, feine Suspension mit einem Polymerisatgehalt von 29,5 % konnte direkt zu einem

20 Lederfettungsmittel weiterverarbeitet werden.

Beispiel 3

25 Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 2, nur wurden hier 264,6 g (2,7 mol) Maleinsäureanhydrid und 655,2 g (6,3 mol) Styrol eingesetzt. Der K-Wert des erhaltenen Polymerisats betrug 16,0, die Molmasse lag bei 9000. Die feine, hellbraune Polymerisatsuspension konnte direkt weiter zu einem Lederfettungsmittel weiterverarbeitet werden.

Beispiel 4

30 In einem Reaktor wie in Beispiel 1 wurden 1750 g Maleinsäureanhydrid und 1165 g o-Xylol bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 5 Stunden wurde unter Sieden eine Lösung von 262 g tert.-Butylperethylhexanoat in 190 g o-Xylol gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde nacherhitzt und dann das o-Xylol über der Schmelze abdekantiert, die Schmelze auf ein Aluminiumblech aufgebracht und abgekühlt. Das Harz wurde zerkleinert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Polymerisat besaß einen K-Wert von 10, die Molmasse lag bei 1000.

Beispiel 5

35 In einem Druckreaktor mit Aufbauten wie in Beispiel 1 beschrieben wurden 1210 g o-Xylol, 636 g (6,5 mol) Maleinsäureanhydrid und 6 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 vorgelegt. Der Reaktor wurde dicht verschlossen, dreimal mit je 3 bar Stickstoff abgepreßt und wieder entspannt, evakuiert und auf 120°C erhitzt. Danach wurden innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig 364 g (6,5 mol) Isobuten und eine Lösung von 30 g tert.-Butylperethylhexanoat in 250 g o-Xylol bei 120°C zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 120°C nacherhitzt. Dann wurde der aufgebaute Druck von 3 bar entspannt und der Reaktor abgekühlt. Die viskose, feinkörnige Suspension des Copolymerisats wurde im Vakuum bei 80°C vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Copolymerisat war ein feines Pulver mit einem K-Wert

45 von 25, seine Molmasse lag bei 8000.

Herstellung der Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B

50 Die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten A und Aminen B erfolgte durch Zugabe der in der Tabelle angegebenen Amine zu den in der Tabelle angegebenen Polymerisaten in Xylol bei 120 bis 130°C in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis Amin:Maleinsäureanhydrid (MSA) im Polymerisat. Nach Abdestillieren des Xylols nach erfolgter Umsetzung wurde das Produkt mit einem Ultraturax-Rührer in wäßriger Natronlauge in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis NaOH:MSA im Polymerisat dispergiert, so daß eine 20 bis 25%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 bis 8 resultierte.

55 Die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten A und Alkoholen B erfolgte durch Reaktion der in der Tabelle angegebenen Alkohole mit den in der Tabelle angegebenen Polymerisaten in Xylol bei 120 bis 130°C in Gegenwart katalytischer Mengen p-Toluolsulfonsäure während 3 bis 5 Stunden in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis Alkohol:MSA im Polymerisat. Nach Abdestillieren des Xylols nach erfolgter Umsetzung wurde das Produkt

mit einem Ultraturax-Rührer in wäßriger Natronlauge in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis NaOH:MSA im Polymerisat dispergiert, so daß eine 20 bis 25%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 bis 8 resultierte.

Tabelle

Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B

Beisp. Nr.	Poly- meri- sat A aus Bsp.Nr.	Polymeri- sat-Zu- sammen- setzung (mol-%)	Amin/Alkohol B (mol pro Mol MSA)	NaOH (mol pro Mol MSA)
6	1	MSA/Vi- nylacetat 50/50	Talgfettalkohol 0,75	0,75
7	2	MSA/Sty- rol 50/50	C _{13/15} -Oxoalkohol 0,25	0,8
8	3	MSA/Sty- rol 30/70	C _{12/14} -Oxoalkohol 0,3	0,5
9	4	MSA 100	Talgfettamin 0,5	0,75
10	4	MSA 100	Tridecylamin 0,25	0,8
11	5	MSA/Iso- buten 50/50	C _{13/15} -Oxoalkohol 0,25	0,5
12	5	MSA/Iso- buten 50/50	2-Ethylhexanol 0,5	0,5

Beisp. Nr.	Poly- meri- sat A aus Bsp.Nr.	Polymeri- sat-Zu- sammen- setzung (mol-%)	Amin/Alkohol B (mol pro Mol MSA)	NaOH (mol pro Mol MSA)
13	1	MSA/Vi- nylacetat 50/50	Oleylalkohol 0,4	0,5
14	4	MSA 100	$\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}\text{H}$ 1,0	0,5
15	4	MSA 100	$\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{15}\text{H}$ 0,5	0,5
16	4	MSA 100	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-O-C}_2\text{H}_5\text{-}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{34}\text{H}$ 1,0	0,5
17	1	MSA/Vi- nylacetat 50/50	$\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{9,3}\text{H}$ 1,0	0,5
18	2	MSA/Sty- rol 50/50	$\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5\text{H}$ 1,0	0,5
19	5	MSA/Iso- buten 50/50	$\text{CH}_3\text{-O-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}\text{H}$ 1,0	0,5
20	2	MSA/Sty- rol 50/50	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{22}\text{-}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{H}$ 0,5	0,5

Anmerkung:

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in Beispiel 14, 15, 17, 18 und 19 bezeichnet Oxybutylen, erhalten durch Umsetzung von Methanol mit Butylenoxid

Anwendungsbeispiele

Beispiel 21

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert worden war, wurde mit 15 % des Produktes aus Beispiel 6, bezogen auf das Falzgewicht, 2 Stunden bei 40°C im Gerbfaß gewalkt. Die Gesamtflottenlänge betrug 150 %. Das Leder wurde anschließend mit 1 % eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffes gefärbt. Danach wurde es mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 eingestellt. Es wurde abschließend gewaschen, mechanisch ausgereckt und getrocknet. Das erhaltene Leder war sehr weich, geschmeidig, gut gefüllt und gleichmäßig gefärbt.

Beispiel 22

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert und mit 0,7 % eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffes gefärbt worden war, wurde mit 20 % des Produktes aus Beispiel 7, bezogen auf das Falzgewicht, 1,5 Stunden bei 40°C im Gerbfaß gewalkt. Im Anschluß an diese Behandlung wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6 gebracht und wie üblich fertiggestellt. Das so erhaltene Leder war sehr weich und griffig.

Beispiel 23

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert und mit 0,7 % eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffes gefärbt worden war, wurde mit 15 % des Produktes aus Beispiel 8, bezogen auf das Falzgewicht, 30 Minuten bei 40°C im Gerbläß gewalkt und anschließend mit 3 % eines üblichen synthetischen Gerbstoffes eine Stunde weiterbehandelt. Dann wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6 gebracht und wie üblich fertiggestellt. Das so erhaltene Leder fühlte sich angenehm weich und griffig an.

Beispiel 24

Das Produkt aus Beispiel 9 wurde analog zu der im Beispiel 21 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Das so erhaltene Leder zeigte weiche und runde Griff Eigenschaften.

Beispiel 25

Das Produkt aus Beispiel 10 wurde analog zu der im Beispiel 23 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Das so erhaltene Leder zeichnete sich durch einen runden, weichen Griff aus.

Beispiele 26 bis 28

Die Produkte aus den Beispielen 11 bis 13 wurden analog zu der im Beispiel 22 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

Beispiele 29 bis 33

Die Produkte aus den Beispielen 14 bis 18 wurden analog zu der im Beispiel 21 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

Beispiele 34 und 35

Die Produkte aus den Beispielen 19 und 20 wurden analog zu der in Beispiel 23 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

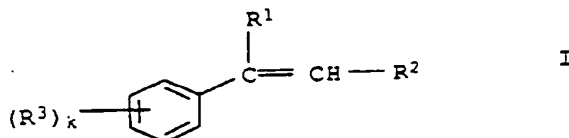
Patentansprüche

1. Verwendung von Umsetzungsprodukten von

A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit Ausnahme von sulfonierten Polymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

(b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

(c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₄-Carbonsäuren,

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere zugesetzt werden können, mit

B) Aminen der allgemeinen Formel R^4R^5NR , in der R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl und R^5 C_6 - bis C_{30} -Alkyl, C_6 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel $R^6-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nR_{2n}O)_q-H$, in der R^6 für C_1 - bis C_{30} -Alkyl, C_2 - bis C_{30} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder für den Fall $p+q > 0$ für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen

zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

2. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Homopolymerisat aus einem monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

3. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus

(a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(b) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten I

eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

4. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus

(a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(c) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C_1 - bis C_4 -Carbonsäuren

eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

5. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus

(a) 50 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(d) 1 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C_2 - bis C_6 -Olefine

eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

6. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei deren Herstellung als Monomer (a) für das Polymerisat A Maleinsäureanhydrid eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

7. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei deren Herstellung als Komponente B Amine eingesetzt wurden, bei denen der Rest R^4 Wasserstoff und der Rest R^5 C_{10} - bis C_{22} -Alkyl oder C_{10} - bis C_{22} -Alkenyl bezeichnet, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

8. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei deren Herstellung als Komponente B Alkohole eingesetzt wurden, bei denen der Rest R^6 für C_1 bis C_{22} -Alkyl oder C_{10} - bis C_{22} -Alkenyl steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 35 bezeichnen, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.

9. Verfahren zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu Umsetzungsprodukte gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 verwendet.

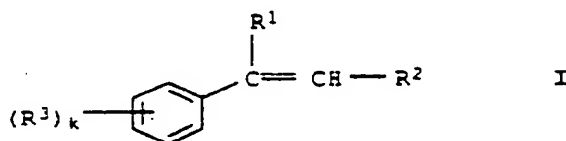
Claims

1. The use of reaction products of

5 A) homo- or copolymers based on monoethylenically unsaturated dicarboxylic anhydrides, with the exception of sulfonated polymers, and obtainable by free radical polymerization of

a) from 30 to 100 mol% of one or more monoethylenically unsaturated dicarboxylic anhydrides of from 4 to 10 carbon atoms,

10 b) from 0 to 70 mol% of one or more aromatic vinyl compounds of the general formula I



where R^1 , R^2 and R^3 are each hydrogen, methyl or ethyl and k is 1 or 2,

(c) from 0 to 70 mol% of one or more vinyl esters of C_1 - to C_4 -carboxylic acids,

(d) from 0 to 50 mol% of one or more C_2 - to C_6 -olefins, and

(e) from 0 to 30 mol% of one or more monoethylenically unsaturated C_3 - to C_5 -carboxylic acids,

which mixture of monomers (a) to (e) may additionally contain up to 10% by weight of further copolymerizable monomers, with

25 B) amines of the general formula $\text{R}^4\text{R}^5\text{NH}$, where R^4 is hydrogen, C_1 - to C_{20} -alkyl, C_5 - to C_6 -cycloalkyl or C_2 - to C_4 -hydroxyalkyl and R^5 is C_6 - to C_{30} -alkyl, C_6 - to C_{30} -alkenyl, C_5 - to C_6 -cycloalkyl or C_2 - to C_4 -hydroxyalkyl, or alcohols of the general formula $\text{R}^6\text{-O-(C}_m\text{H}_{2m}\text{O)}_p\text{-(C}_n\text{H}_{2n}\text{O)}_q\text{-H}$, where R^6 is C_1 - to C_{30} -alkyl, C_2 - to C_{30} -alkenyl, C_5 - to C_6 -cycloalkyl or - if $p+q > 0$ - hydrogen, m and n are each from 2 to 4 and p and q are each from 0 to 50, or mixtures of such amines and alcohols,

30 for fatliquoring and filling leather and fur skins.

2. The use of reaction products as set forth in claim 1 prepared using as component A a homopolymer of a monoethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of from 4 to 10 carbon atoms (a), for fatliquoring and filling leather and fur skins.

3. The use of reaction products as set forth in claim 1 prepared using as component A a copolymer of

40 (a) from 30 to 99 mol% of a monoethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of from 4 to 10 carbon atoms, and

(b) from 1 to 70 mol% of one or more aromatic vinyl compounds I,

for fatliquoring and filling leather and fur skins.

45 4. The use of reaction products as set forth in claim 1 prepared using as component A a copolymer of

(a) from 30 to 99 mol% of a monoethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of from 4 to 10 carbon atoms, and

(c) from 1 to 70 mol% of one or more vinyl esters of C_1 to C_4 -carboxylic acids

50 for fatliquoring and filling leather and fur skins.

5. The use of reaction products as set forth in claim 1 prepared using as component A a copolymer of

55 (a) from 50 to 99 mol% of a monoethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of from 4 to 10 carbon atoms, and

(d) from 1 to 50 mol% of one or more C_2 - to C_6 -olefins for fatliquoring and filling leather and fur skins.

6. The use of reaction products as set forth in any of claims 1 to 5 prepared using maleic anhydride as monomer (a) for polymer A, for fatliquoring and filling leather and fur skins.
7. The use of reaction products as set forth in any of claims 1 to 6 prepared using as component B amines where R^4 is hydrogen and R^5 is C_{10} - to C_{22} -alkyl- or C_{10} - to C_{22} -alkenyl, for fatliquoring and filling leather and fur skins.
8. The use of reaction products as set forth in any of claims 1 to 6 prepared using as component B alcohols where R^6 is C_1 - to C_{22} -alkyl- or C_{10} - to C_{22} -alkenyl, m and n are each from 2 to 4 and p and q are each from 0 to 35, for fatliquoring and filling leather and fur skins.
9. A process for fatliquoring and filling leather and fur skins, which comprises using reaction products as set forth in any of claims 1 to 8.

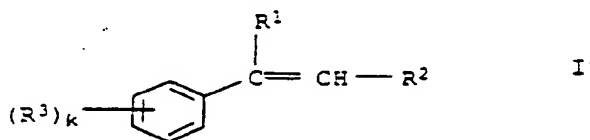
Revendications

1. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction

A) d'homo- ou de copolymères à base d'anhydrides d'acides dicarboxyliques à insaturation monoéthylénique, à l'exception de polymères sulfonés, obtenus par polymérisation radicalaire de

(a) 30 à 100% en moles d'un ou de plusieurs anhydrides d'acides dicarboxyliques à insaturation monoéthylénique à 4-10 atomes de carbone,

(b) 0 à 70% en moles d'un ou de plusieurs composés vinylaromatiques de formule générale I



dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent des atomes d'hydrogène ou des restes méthyle ou éthyle et k est mis pour 1 ou 2,

(c) 0 à 70% en moles d'un ou de plusieurs esters vinyliques d'acides carboxyliques en C_1 - C_4 ,

(d) 0 à 50% en moles d'une ou de plusieurs oléfines en C_2 - C_6 et

(e) 0 à 30% en moles d'un ou de plusieurs acides carboxyliques en C_3 - C_5 à insaturation monoéthylénique,

jusqu'à 10% en poids d'autres monomères capolymérisables pouvant être encore ajoutés au mélange de monomères (a) à (e), avec

B) des amines de formule générale $R^4R^5\text{NH}$, dans laquelle R^4 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1 - C_{20} , cycloalkyle en C_5 - C_8 ou hydroxyalkyle en C_2 - C_4 et R^5 représente un reste alkyle en C_6 - C_{30} , alcényle en C_6 - C_{30} , cycloalkyle en C_5 - C_8 ou hydroxyalkyle en C_2 - C_4 , avec des alcools de formule générale $R^6\text{-O-(C}_m\text{H}_{2m}\text{O)}_p\text{-(C}_n\text{H}_{2n}\text{O)}_q\text{-H}$, dans laquelle R^6 représente un reste alkyle en C_1 - C_{30} , alcényle en C_2 - C_{30} , cycloalkyle en C_5 - C_8 ou, dans le cas où $p+q > 0$, un atome d'hydrogène, m et n sont mis chacun pour un nombre de 2 à 4 et p et q sont mis chacun pour un nombre de 0 à 50, ou avec des mélanges de telles amines et de tels alcools.

2. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction selon la revendication 1 dans la préparation desquels il a été utilisé, comme composant A, un homopolymère d'un anhydride d'acide dicarboxylique à insaturation monoéthylénique à 4-10 atomes de carbone (a).
3. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction selon la revendication 1 dans la préparation desquels il a été utilisé, comme composant A, un copolymère de
 - (a) 30 à 99% en moles d'un anhydride d'acide dicarboxylique à insaturation monoéthylénique à 4-10 atomes de carbone et de
 - (b) 1 à 70% en moles d'un ou de plusieurs composés vinylaromatiques I.

4. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction selon la revendication 1 dans la préparation desquels il a été utilisé, comme composant A, un copolymère de
 - (a) 30 à 99% en moles d'un anhydride d'acide dicarboxylique à insaturation monoéthylénique à 4-10 atomes de carbone et de
 - (c) 1 à 70% en moles d'un ou de plusieurs esters vinyliques d'acides carboxyliques en C₁-C₄.
5. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction selon la revendication 1 dans la préparation desquels il a été utilisé, comme composant A, un copolymère de
 - (a) 30 à 99% en moles d'un anhydride d'acide dicarboxylique à insaturation monoéthylénique à 4-10 atomes de carbone et de
 - (d) 1 à 50% en moles d'une ou de plusieurs oléfines en C₂-C₆.
6. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans la préparation desquels il a été utilisé, comme monomère (a) pour le polymère A, de l'anhydride maléique.
7. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans la préparation desquels il a été utilisé, comme composant B, des amines dans lesquelles le reste R⁴ représente un atome d'hydrogène et le reste R⁵ représente un radical alkyle en C₁₀-C₂₂ ou alcényle en C₁₀-C₂₂.
8. Utilisation, pour nourrir et fouler des cuirs et des peaux en poils, de produits de réaction selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans la préparation desquels il a été utilisé, comme composant B, des alcools dans lesquels le reste R⁶ représente un radical alkyle en C₁-C₂₂ ou alcényle en C₁₀-C₂₂, m et n sont mis chacun pour un nombre de 2 à 4 et p et q sont mis chacun pour un nombre de 0 à 35.
9. Procédé de nourriture et de foulage de cuirs et de peaux en poils, caractérisé en ce que l'on utilise à cette fin des produits de réaction selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.